

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11222402
PUBLICATION DATE : 17-08-99

APPLICATION DATE : 04-02-98
APPLICATION NUMBER : 10023425

APPLICANT : OSAKA GAS CO LTD;

INVENTOR : ARIMA HIROAKI;

INT.CL. : A01N 25/10 A01N 25/12 A01N 25/12 A01N 59/16 A01N 59/20 A01N 59/26

TITLE : ANTIMICROBIAL POLYMER PARTICLE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial polymer particle having improved affinity for resins and coating film properties and excellent antimicrobial properties by using an antimicrobial metal component.

SOLUTION: This antimicrobial polymer particle is obtained by supporting an antimicrobial metal component capable of forming coordinate bond to a functional group (silver component or the like) on a hydrophilic polymer particle (0.1 nm to 100 μ m average particle diameter) consisting of hydrophilic polymer gel having a crosslinked structure comprising hydrophilic units each containing a nitrogen atom, units each having a functional group containing at least one atom selected from oxygen nitrogen and sulfur and crosslinked units. Wherein, the functional group includes a carboxyl group, an amino group, an imino group, a mercapto group or the like. The supported amount of the antimicrobial metal component is about 0.01-70 wt.% in terms of the metal based on the total amount. The antimicrobial particle has good affinity for resins and is useful as an antimicrobial resin composition (a coating resin composition or the like).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-222402

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
A 0 1 N 25/10		A 0 1 N 25/10
25/12	A J A	25/12 A J A
	1 0 1	1 0 1
59/16		59/16 A
		Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-23425

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月4日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 山口 千春

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(72) 発明者 松井 久次

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(72) 発明者 在岡 弘明

京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチ

パーク 株式会社関西新技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

(54) 【発明の名称】 抗菌性ポリマー粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 抗菌性金属成分を用い、樹脂との親和性、被膜特性が改善され、かつ抗菌活性の高い抗菌性ポリマー粒子を得る。

【解決手段】 窒素原子を含む親水性ユニットと、酸素原子、窒素原子およびイオウ原子から選択された少なくとも1つの原子を含む官能基を有するユニットと、架橋ユニットとを含む架橋構造を有する親水性高分子ゲルで構成された親水性ポリマー粒子(平均粒子径0.1nm~100μm)に、前記官能基に対して配位結合可能な抗菌性金属成分(銀成分など)を担持させ、抗菌性ポリマー粒子を得る。前記官能基には、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基などが含まれる。抗菌性金属成分の担持量は、金属換算で、全体の0.01~70重量%程度である。この抗菌性粒子は、樹脂との親和性が高く抗菌性樹脂組成物(コーティング用樹脂組成物など)として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオン又は金属化合物で構成された抗菌性金属成分が、ポリマー粒子に化学的に結合して担持されている抗菌性ポリマー粒子であって、前記ポリマー粒子が、親水性ユニットと、酸素原子、窒素原子およびイオウ原子から選択された少なくとも1つの原子を含み、かつ抗菌性金属成分に対して化学的に結合可能な官能基を有するユニットと、架橋ユニットとを含む架橋構造を有する親水性ポリマーで構成されている抗菌性ポリマー粒子。

【請求項2】 架橋構造を有する親水性ポリマーが、窒素原子を含む親水性ユニットと、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびメルカプト基から選択された少なくとも1つの官能基を含み、かつ抗菌性金属成分に対して化学的に結合可能な官能基を有するユニットと、架橋ユニットとを含む親水性高分子ゲルで構成されている請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子。

【請求項3】 ポリマー粒子の平均粒子径が0.1nm～100μmである請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子。

【請求項4】 抗菌性金属成分が、銀、白金、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、モリブデンおよびクロムからなる群より選択される少なくとも1つの金属成分である請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子。

【請求項5】 抗菌性金属成分の担持量が、金属換算で、全体の0.01～70重量%である請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子。

【請求項6】 窒素含有親水性ユニットと、酸素含有官能基、窒素含有官能基又はイオウ含有官能基を有するユニットと、架橋ユニットとを有する平均粒子径1nm～10μmの親水性ポリマー粒子と、このポリマー粒子の前記官能基に対して化学結合して担持された抗菌性銀成分とで構成され、抗菌性銀成分の担持量が、銀換算で、全体の1～50重量%である請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子。

【請求項7】 金属イオン又は金属化合物で構成された抗菌性金属成分を、酸素原子、窒素原子、イオウ原子およびリン原子からなる群から選択される少なくとも1つの原子を含み、かつ架橋構造を有する親水性ポリマー粒子の官能基に化学的に結合して担持させる抗菌性ポリマー粒子の製造方法。

【請求項8】 請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子と樹脂とを含む樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1記載の抗菌性ポリマー粒子と樹脂とを混合する抗菌性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、種々の微生物（細菌、カビ類など）に対して抗菌性を有効に発現する抗菌性ポリマー粒子およびその製造方法、前記抗菌性ポリマ

ー粒子を含み、コーティング剤などとして有用な抗菌性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、様々な製品に抗菌処理が検討されている。この抗菌処理は、通常、有機系又は無機系抗菌剤をプラスチックに混練したり、抗菌剤を含有する塗料をコーティングする方法などにより行われている。前記抗菌剤のうち有機系抗菌剤は、抗菌性、即効性、樹脂に対する分散性に優れている。しかし、基材からの溶出、耐熱性、人体に対する安全性のほか、菌が薬剤耐性を発現するなどの問題がある。これに対して、抗菌活性を有する金属イオン（銀、亜鉛、銅など）を無機担体（ゼオライト、シリカゲルなどの粒子状無機担体）に担持させた無機系抗菌剤は、種々の利点、例えば、耐熱性、広い抗菌スペクトル、薬剤耐性が獲得しにくい、人体への安全性などに優れ、現在、抗菌剤の主流となっている。なお、抗菌剤の抗菌活性は、抗菌処理した製品の表面で発現するので、抗菌剤を効率よく利用するためには、抗菌剤を製品の表面にコーティングするのが有効である。

【0003】 しかし、無機系抗菌剤を基材表面のコーティングに適用すると、種々の問題が生じる。例えば、無機系抗菌剤は、基本的に親水性のゼオライト、シリカゲルなどを担体とするため、コーティング剤に配合すると、i) 抗菌剤をコーティング剤に均一に分散するのが困難であり、ii) 担体粒子径および比重が比較的大きいため、コーティング剤中で沈降して分離しやすく、菌との接触頻度を高めて十分な抗菌効果を発現させるためには多量の抗菌剤を配合する必要がある。さらに、iii) 有機バインダーとの親和性、密着性が劣るため、抗菌剤がコーティング膜表面から脱落しやすいとともに、コーティング膜の機械的強度も低下し、iv) コーティング膜の透明性も損なう。さらに、無機系抗菌剤の種類によっては、紫外線などの光線の照射により着色する場合がある。

【0004】 一方、有機高分子に銀イオンを保持させた抗菌剤も提案されている。特開平2-288804号公報には、カルボキシル基含有重合体の水溶液又は分散液と銀イオンとを含む消臭抗菌組成物が開示されている。特開平4-173712号公報には、スルホン酸基をアクリル重合体粒子の表面に銀イオンを担持させた抗菌剤が開示されている。特開平8-151310号公報には、マレイン酸重合体と銀イオンの組み合わせで構成された抗菌性重合体、特開平8-165212号公報には、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸一級重合体粒子で構成された抗菌剤が開示されている。しかし、これらの抗菌剤では、銀イオンが早期に溶出し、長期間に亘り高い抗菌性を持続できない。特に、最近や微生物が増殖しやすい高温環境下や水回り環境下では、抗菌活性を有効に発現できず、持続性も十分でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、無機系の抗菌性金属成分を用いるにも拘らず、高い抗菌活性を長期間に亘り有効に発現できる抗菌性ポリマー粒子およびその抗菌性ポリマー粒子を含む抗菌性樹脂組成物、並びにそれらの製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、湿度又は水分の増加に伴って抗菌性を有効に発現でき、環境応答性を備えた抗菌性ポリマー粒子およびその抗菌性ポリマー粒子を含む抗菌性樹脂組成物、並びにそれらの製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、コーティング剤などの樹脂組成物として利用しても、分散性、有機高分子との親和性、被膜特性に優れた抗菌性ポリマー粒子およびそれを含む抗菌性樹脂組成物、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討の結果、抗菌性金属成分を親水性ユニットを有する有機高分子の担体に担持させると、湿度環境に応じて抗菌性金属成分を放出でき、高い抗菌活性を長期間に亘り維持できること、有機高分子との親和性が高く抗菌性コーティング剤などとして有用な抗菌性樹脂組成物が得られることを見いだし、本発明を完成した。すなわち、本発明の抗菌性ポリマー粒子は、金属イオン又は金属化合物で構成された抗菌性金属成分が、ポリマー粒子に化学的に結合して担持されている。この抗菌性ポリマー粒子において、通常、酸素原子、窒素原子、およびイオウ原子からなる群から選択される少なくとも1つの原子を含む官能基を介して、抗菌性金属成分は、ポリマー粒子と化学的に結合している。すなわち、抗菌性ポリマーを構成するポリマー粒子は、親水性ユニットと、酸素原子、窒素原子およびイオウ原子から選択された少なくとも1つの原子を含み、かつ抗菌性金属成分に対して化学的に結合可能な官能基を有するユニットと、架橋ユニットとを含む架橋構造を有する親水性ポリマーで構成されている。ポリマー粒子の平均粒子径は、0.1nm~100μm程度であってもよい。前記抗菌性金属成分としては、銀、白金、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、モリブデン、クロムなどが例示できる。抗菌性金属成分の担持量は、金属換算で、全体の0.01~70重量%程度である。前記抗菌性ポリマーは、金属イオン又は金属化合物で構成された抗菌性金属成分を、架橋構造を有する親水性ポリマー粒子の官能基に化学的に結合して担持させることにより製造できる。本発明の樹脂組成物は、前記抗菌性ポリマー粒子と樹脂（バインダー樹脂など）とを含んでおり、抗菌性コーティング樹脂組成物などとして利用できる。この抗菌性樹脂組成物は、前記抗菌性ポリマー粒子と樹脂（バインダー樹脂など）とを混合することにより調製できる。

【0007】本明細書において、抗菌性金属成分の「担

持」とは、抗菌性が発現する限り、抗菌性金属成分がポリマー粒子の表面及び/又は内部に保持されていることを意味する。「化学結合」「化学的結合」とは、イオン結合および配位結合の双方を含む意味に用い、単に「配位」という場合がある。また、「非架橋親水性ポリマー」および「架橋構造を有する親水性ポリマー」を単に「親水性ポリマー」と総称する場合がある。

【0008】

【発明の実施の形態】〔親水性ポリマー粒子〕ポリマー粒子は、抗菌性金属成分が配位可能な官能基を有する親水性ポリマーで構成されており、合成高分子、天然高分子のいずれであってもよい。親水性ポリマー粒子は、架橋構造を有しており、通常、溶剤に対して難溶性又は不溶性である。担体として機能する親水性ポリマー粒子は、親水性ユニットと、酸素原子、窒素原子およびイオウ原子から選択された少なくとも1つの原子を含み、かつ抗菌性金属成分に対して化学的に結合可能な官能基（特に配位性基）を有する配位性ユニットと、架橋ユニットとで構成されている。なお、親水性ポリマー粒子において、親水性ユニットと官能基を有する配位性ユニットは同種又は異なってもよい。

【0009】親水性ユニットとしては、種々の親水性フラグメントやセグメントが利用でき、例えば、カルボキシ基含有ユニット〔（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などのカルボキシ基又は酸無水物基含有モノマーで形成されたユニット〕、ヒドロキシ基含有ユニット〔酢酸ビニルの加水分解により生成するビニルアルコールユニット、ヒドロキシC₁₋₃アルキル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマーで形成されたユニット〕、エーテル基含有ユニット〔ビニルC₁₋₄アルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノ又はジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールなどのエーテル基含有モノマーで形成されたユニット〕、窒素含有ユニット〔ビニルピロリドン、ビニルピリジン、（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、N、N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートなどの窒素含有モノマーで形成されたユニット〕などが例示できる。親水性ポリマーは、異なる複数の親水性ユニットを有していてもよく、親水性ユニットは必要により塩を形成してもよい。

【0010】好ましい親水性ユニットには、水溶性ポリマーを形成し、かつ疎水性樹脂に対して親和性を有する親水性ユニットが含まれ、このような親水性ユニットとしては、窒素原子（特にアミド基又はN-置換アミド基）を含むユニット（例えば、（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミドなどで形成される親水性ユニット）などが例示できる。N-置換（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミドなどのN-C₁₋₆ア

ルキル(メタ)アクリルアミド、 $N-C_{1-6}$ アシル(メタ)アクリルアミドなどが例示できる。なお、親水性ユニットを N -ブチルアクリルアミドなどの $N-C_{1-6}$ アルキル(メタ)アクリルアミドで形成すると、ポリマー粒子に感温性も付与できる。

【0011】配位性ユニットにおいて、酸素原子を含む官能基(特に配位性基)としては、例えば、カルボキシル基又はその誘導体基(酸ハライド基、酸無水物基など)、ヒドロキシル基、アシル基(ホルミル、アセチル基などの C_{1-4} アシル基など)、カルボニル基、アセチルアセトン構造を含むポリカルボニル基、エーテル基、クラウンエーテル基、カテコール構造を含む芳香族ポリヒドロキシル基、サリチル酸構造を含む芳香族ヒドロキシルカルボニル基、フタル酸構造を含むポリカルボン酸基、エポキシ基、酸素含有複素環基(フリル基、クロマニル基など)などが例示できる。

【0012】窒素原子を含む官能基(特に配位性基)としては、例えば、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基(モノ C_{1-4} アルキルアミノ基、ジ C_{1-4} アルキルアミノ基など)、アゾ基、アミジノ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、シアノ基、窒素含有複素環基(ピロリル基、イミダゾリル基、ビリジル基、ピピリジル基、ピロリル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、キノリル基、ベンズイミダゾリル基、フェナンスロリル基など)、アザクラウンエーテル基などが例示できる。窒素含有官能基として、アミノ基、イミノ基を利用する場合が多く、窒素含有官能基は、ビリジル基などの複素環基であってもよい。

【0013】イオウ原子を含む官能基(特に配位性基)としては、メルカプト基(チオール基)、チオキソ基、チエニル基、チオアセチル基、アルキルチオニル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、チオカルボキシル基、スルホン酸基(スルホ基)、スルフィン酸基(スルフィノ基)、チオ尿素基(チオウレイド基)、チアクラウンエーテル基、チオエーテル基、複素環基(チオフェニル基など)などが例示できる。

【0014】親水性ポリマー粒子は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子などから選択された複数の原子を有する官能基、例えば、酸素原子および窒素原子を含む官能基を有していてもよい。このような官能基としては、例えば、ニトロ基、ウレイド基、アミノヒドロキシエチル基のようなアミノアルコール基、アミノフェノール基、キノリノ基、イミジノ酢酸基のようなアミノポリカルボン酸基、オキシム基、アミドオキシム基、複素環基(モルホリノ基、モルホリニル基など)などが例示できる。

【0015】上記官能基は複数組み合わせることができ、官能基の種類によって金属イオン又は金属化合物との結合の強さが異なるので、種類の異なる官能基を複数組み合わせることで、親水性ポリマー粒子からの抗菌性金属成分の放出を制御できる。

【0016】官能基の種類は抗菌性金属成分の種類に応じて選択できる。好ましい官能基には、酸素含有官能基[例えば、カルボキシル基など]、窒素含有官能基[例えば、窒素含有複素環基(イミダゾリル基、ビリジル基、ピピリジル基など)など]、イオウ含有官能基[チオール基、チオウレイド基など]が含まれる。このような官能基と、抗菌性金属成分(例えば、銀成分)とを組み合わせると、錯体を有効に形成できる。

【0017】親水性ポリマー粒子に架橋構造を導入するための架橋ユニットは、自己架橋ポリマー粒子(例えば、熱硬化性樹脂の硬化又は架橋粒子など)のように縮合性基又はフラグメントで構成してもよく、架橋剤で構成してもよい。架橋ポリマー粒子は耐熱性が高く、焼き付け塗料などのように、高温(例えば、 300°C 程度)に晒されても高い耐性を示す。架橋ユニットを構成する架橋剤としては、重合性不飽和単量体を原料とするポリマー(ビニル重合型ポリマー)では、通常、多官能重合性単量体[ジビニルベンゼン、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールアロバントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ又はテトラ(メタ)アクリレートなど]が使用される。

【0018】縮合又は付加反応性単量体を原料とする親水性ポリマー(縮合型又は付加縮合型ポリマー)では、架橋剤として、ポリマーの官能基に対して2以上の反応性官能基を有する化合物が使用できる。親水性ポリマーが複数のカルボキシル基又は酸無水物基を有する場合、架橋剤として、例えば、多価金属イオン(マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ジルコニウムイオンなど)；ポリイソシアネート；ポリアミン；複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物；ビスオキサゾリン化合物などが挙げられる。親水性ポリマーがヒドロキシル基を有する場合、架橋剤として、例えば、ポリイソシアネート；多価カルボン酸又はその反応性誘導体(酸ハライド、酸無水物)；加水分解性シリル基を有する化合物(ジクロロジメチルシラン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなど)；複数のメチロール基又はアルコキシメチル基を有する化合物(尿素樹脂、メラミン樹脂など)；ビスオキサゾリン化合物などが挙げられる。親水性ポリマーがアミノ基、アミド基などを有する場合、例えば、ポリイソシアネート；多価カルボン酸又はその反応性誘導体；加水分解性シリル基を有する化合物；複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物；ビスオキサゾリン化合物などが架橋剤として使用できる。

【0019】親水性ポリマー粒子の架橋度は、例えば、架橋ユニット(又は架橋剤)換算で、 $0.1 \sim 30$ 重量

%,好ましくは0.5~20重量%,より好ましくは1~10重量%程度である。

【0020】架橋構造を有する親水性ポリマー粒子には、①親水性を有する前記配位性ユニット(例えば、前記カルボキシル基、窒素含有複素環基などの窒素含有基、メルカプト基などを含むモノマーで形成されたユニット)と、架橋ユニット(例えば、多官能重合性単量体などの架橋性モノマーや架橋剤で形成されるユニット)との共重合体又は共縮合体、②前記親水性ユニット(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミドなどのモノマーで形成されたユニット)と、前記配位性ユニット(例えば、前記カルボキシル基、窒素含有官能基、メルカプト基などを含むモノマーで形成されたユニット)と、架橋ユニット(例えば、多官能重合性単量体などで形成されるユニット)との共重合体又は共縮合体が含まれる。

【0021】これらの親水性ポリマー粒子は、さらに共重合ユニットとして、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリルなどの(メタ)アクリル系モノマー、スチレンなどの芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有モノマー、エチレン、プロピレンなどのオレフィンなどで形成されたユニットを含んでいてもよく、必要であれば、さらに変性してもよい。

【0022】好ましい親水性ポリマー粒子は、親水性高分子ゲル[例えば、配位性ユニットを有する架橋重合体(架橋ポリアクリル酸、架橋ポリビニルピリジンなど)、アクリルアミドユニットと配位性ユニットを有する架橋重合体(架橋構造を有するアクリルアミド(メタ)アクリル酸共重合体、架橋構造を有するアクリルアミド-ビニルピリジン共重合体、架橋構造を有するアクリルアミド-メルカプトメチル置換スチレン共重合体、架橋構造を有するアクリルアミド(メタ)アクリル酸-ビニルピリジン共重合体など]で構成できる。

【0023】親水性ポリマー粒子の官能基(配位性ユニット)の濃度は、抗菌性金属成分の担持量に応じて選択でき、例えば、ポリマー粒子1g当たり、0.01~10ミリモル、好ましくは0.1~5ミリモル程度である。なお、配位性ユニットを有するモノマーの使用量は、例えば、5~100重量%、好ましくは10~100重量%、さらに好ましくは25~100重量%程度の範囲から選択できる。

【0024】抗菌性金属成分の抗菌活性を有効に発現させるため、親水性ポリマー粒子は多孔質であってもよい。多孔質粒子の比表面積は、例えば、10~1000m²/g、好ましくは50~1000m²/g、さらに好ましくは100~1000m²/g程度である。

【0025】粒子状親水性ポリマーの形状は、球状、板状、棒状、花卉状などのいずれであってもよい。親水性

ポリマー粒子の平均粒子径は、乾燥状態で、例えば、0.1nm~100μm、好ましくは1nm~30μm(例えば、1nm~5μm)、より好ましくは5nm~10μm(特に10nm~1μm)程度であり、10~500nm程度であってもよい。親水性ポリマー粒子の粒径は用途に応じて選択できるが、ナノサイズのポリマー粒子を用いると、樹脂組成物における分散性、樹脂組成物中の抗菌性金属成分の含有量を高めることができ、少ない添加量で高い抗菌性を発現できる。さらに、親水性ポリマー粒子に対する抗菌性金属成分の担持状態(例えば、共重合などにより、抗菌性金属成分に対する配位性の異なる複数の官能基のポリマー粒子への導入など)、異なる官能基を有する複数のポリマー粒子の混合、ポリマー粒子の親水性の程度(例えば、ポリマー粒子の吸湿性や疎水性)をコントロールすることにより、周囲環境湿度などに応じて、抗菌性金属成分の放出を制御でき、速効性ないし持続性の抗菌剤を得ることができ

る。

【0026】[抗菌性金属成分]親水性ポリマー粒子には、抗菌性金属成分が化学結合して担持されている。特に、抗菌性金属成分は、前記官能基(酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子などを含む官能基)を介して、親水性ポリマー粒子に化学結合している。抗菌性金属成分は、抗菌性を有する金属イオンおよび金属化合物で構成でき、これらの抗菌性金属成分は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。抗菌性を有する金属イオンとしては、例えば、銀イオン(銀(I)または(II)イオン)、白金イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、モリブデンイオンおよびクロムイオンを挙げることができる。好ましい抗菌性金属イオンは、銀(I)イオン、銅イオンおよび亜鉛イオン、特に銀イオンである。

【0027】抗菌性を有する金属化合物としては、銀、白金、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、モリブデンおよびクロムから選択された少なくとも一種の金属化合物が例示でき、通常、前記ポリマーの官能基に対して反応性又は配位性の金属化合物が使用できる。前記金属化合物は金属錯体であってもよく、この金属錯体は、アニオン性、カチオン性又は中性のいずれであってもよい。アニオン性錯体の場合、対カチオンは、抗菌性を有する第四級アンモニウム(フェニルジメチルアルキルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムなど)であるのが好ましい。

【0028】好ましい金属化合物には、銀化合物、例えば、ハロゲン化銀(AgCl、AgBrなど)、ハロゲン酸塩や過ハロゲン酸塩(AgClO₄、AgClO₃、AgBrO₃、AgIO₃など)、無機酸塩(硫酸銀、硝酸銀、炭酸銀など)、有機酸塩(酢酸銀、シュウ酸銀など)、錯体(ジシアノ錯体、ジチオスルファイ

ト鉛体、ジアンミン鉛体、ジクロロ鉛体など)が含まれる。前記抗菌性金属成分(銀成分など)は、前記ポリマーの官能基に対して配位し、錯体(チオール錯体、チオウレイド錯体、ビリジル錯体、ビビリジル錯体、フェナントロリル錯体、ヒスチジル錯体など)を形成してもよい。ポリマーの官能基に対して配位可能な抗菌性金属成分を用いると、抗菌性金属成分の含有量を増大でき、抗菌活性を長期間に亘り持続できる。また、抗菌活性が低下しても、抗菌性金属イオンを含む水溶液に浸漬することにより、容易に再生できる。

【0029】抗菌性金属成分の担持量は、抗菌性を損なわない範囲であればよく、例えば、金属換算で、親水性ポリマー粒子の全重量の0.01~70重量%、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは1~40重量%、特に5~40重量%程度である。

【0030】本発明の好ましい抗菌剤には、例えば、窒素含有親水性ユニットと、酸素含有官能基、窒素含有官能基、イオウ含有官能基などの配位性ユニットと、架橋ユニットとを有する、平均粒子径1nm~10μm(例えば、1nm~3μm、好ましくは10~500nm、特に50~500nm程度)の親水性ポリマー粒子と、このポリマー粒子の前記官能基に対して化学結合(特に配位結合)して担持された抗菌性銀成分とで構成されている。この抗菌剤において、抗菌性銀成分の担持量は、銀換算で、全体の1~50重量%(好ましくは5~40重量%)程度である。なお、親水性ポリマー粒子は、抗菌活性を高めるため、必要によりさらに有機系抗菌剤を含有していてもよい。

【0031】[抗菌性ポリマー粒子の製造方法]本発明の抗菌剤は、抗菌性金属成分を、親水性ポリマー粒子の官能基に化学的に結合して担持させることにより調製できる。前記親水性ポリマー粒子は、粉砕および分級、懸濁重合、乳化重合などの慣用の方法を利用して調製できる。架橋親水性ポリマー粒子の代表的な調製法としては、沈殿重合法、例えば、非水系溶媒(特に水と親水性溶媒との混合溶媒)中、重合開始剤を用いて、配位性ユニットに対応する単量体と、親水性ユニットに対応する単量体と、架橋構造を形成するための架橋剤とで構成された単量体混合物を重合する方法が例示できる。この方法では、親水性溶媒の種類や水と親水性溶媒との割合を調整することにより、親水性ポリマー粒子の粒子径をコントロールでき、ナノオーダーの粒子径を有する親水性ポリマー粒子を効率よく生成させることができる。親水性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類や、これらの混合溶媒が例示できる。水と親水性溶媒との割合は、例えば、前者/後者=1/99~70/30(重量%)、好ましくは3/97~50/50(重量%)程度の範囲から適宜に選択できる。この沈殿

重合法では、特に分散安定剤を用いることなく、生成した粒子サイズをコントロールできるとともに、粒子の洗浄および回収が容易であり、低コストで親水性ポリマー粒子を得ることができる。

【0032】また、架橋親水性ポリマー粒子は、抗菌性金属成分が配位可能な官能基を含む親水性ポリマーの溶液を、貧溶媒に添加混合して媒体中でポリマー粒子を生成させた後、架橋剤を添加して硬化する方法、架橋剤と親水性ポリマーとの混合液を、ポリマーに対する貧溶媒に添加混合して媒体中でポリマー粒子を生成させた後、硬化する方法、架橋剤と親水性ポリマーとの混合物を噴霧乾燥するスプレードライ法などによっても得ることができる。なお、自己架橋性を有する熱硬化性樹脂の架橋親水性ポリマー粒子は、架橋剤を用いることなく、上記と同様に調製できる。

【0033】なお、抗菌性金属成分が化学結合可能な官能基は、ポリマーの原料となる前記単量体や架橋剤に由来してもよく、生成したポリマーに高分子反応などを利用して導入してもよい。高分子反応を利用してポリマーに前記官能基を導入する方法としては、例えば、キレート樹脂などの金属イオン吸着性樹脂の調製方法に準じた慣用の方法が採用できる。例えば、メルカプト基、ビビリジル基は、Ueyama, N, et al. Inorg. Chem. Acta. 8, 9, 19-23 (1984)に記載されている方法に準じて導入できる。イミダゾール基の導入は、例えば、クロロメチル基を有するポリマーと、例えば、ヒスチジンとを反応させることにより行うことができる。

【0034】ポリマー粒子に対する抗菌性金属成分の担持は、例えば、必要によりポリマー粒子を溶媒で膨潤させ、抗菌性金属成分を含む溶液を添加混合し、抗菌性金属成分をポリマーに化学結合させることにより行うことができる。抗菌性金属成分を担持させた後、ポリマーを洗浄し、乾燥することにより、本発明の抗菌性ポリマー粒子が得られる。

【0035】本発明の抗菌性ポリマー粒子は、抗菌性金属成分と親水性ポリマー粒子とが化学結合しているの、高い抗菌活性を長期間に亘り発現する。特に、親水性ポリマーで構成されているため、最近や微生物が繁殖しやすい高湿度環境下では、吸水して粒子が膨らみ、粒子内部の抗菌性金属成分を放出しやすくなり、環境応答性を備えている。特に、微粒子(例えば、ナノサイズの粒子)では、粒子内部の抗菌性金属成分が粒子表面に達するまでの距離が短く、しかも粒子表面積の増大により、抗菌性金属成分と細菌や微生物との接触効率を向上できる。さらには、抗菌活性が低下した親水性ポリマー粒子を、抗菌性金属成分を含む溶液(水溶液)に浸漬するだけで、再生することも可能である。さらに、抗菌性金属成分を安定に担持でき、紫外線などを照射しても変色することがない。しかも、担体が有機高分子であるため、疎水性および親水性有機高分子の双方に対する親和

性が高く、ポリマー粒子の分散性が高く、透明性の高い抗菌性塗膜を形成することが可能である。従って、本発明の抗菌性ポリマーは、樹脂（例えば、紫外線硬化性塗料や水性塗料に用いられる樹脂など）と組み合わせて抗菌性樹脂組成物を構成するのに有用である。

【0036】抗菌性樹脂組成物 抗菌性樹脂組成物において、樹脂は、用途に応じて広い範囲から選択できる。樹脂としては、熱可塑性樹脂〔オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシ基、酸無水物基やエポキシ基などで変性されたポリエチレンや変性ポリプロピレンなど）、アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、カルボキシ基含有アクリル樹脂、ヒドロキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂など）、スチレン系樹脂（ポリスチレン、ABS樹脂、スチレンと（メタ）アクリル系単量体との共重合体など）、酢酸ビニル系樹脂（ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体など）、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）、塩化ビニル系樹脂（ポリ塩化ビニルなど）、ポリエステル樹脂（ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンイソフタレート、共重合ポリエステル樹脂、変性ポリエステル樹脂など）、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴムなど〕、熱硬化性樹脂〔エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、アミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂など）など〕、光硬化性樹脂〔エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートなどの光硬化性オリゴマー、多官能性（メタ）アクリレート、窒素含有モノマーなどの光硬化性モノマー〕などが例示できる。これらの樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。樹脂は、水性樹脂や有機溶媒可溶性樹脂であってもよい。さらに、樹脂は、水性分散体（エマルジョン、ラテックスなど）、非水性分散体（オルガノゾルなど）として使用できる。

【0037】本発明の樹脂組成物は、押出し成形、射出成形などの成型加工に利用される成形用樹脂を含む抗菌性成形用樹脂組成物や、接着剤用樹脂を含む樹脂組成物であってもよいが、塗料などのコーティング剤用樹脂（バインダー樹脂）を含むコーティング用樹脂組成物であるのが好ましい。抗菌性ポリマー粒子を含む塗膜（コーティング膜）を形成すると、製品の表面で高い抗菌活性を長期間に亘り有効に持続できる。コーティング用樹脂組成物の形態は、粉粒体で構成された粉体コーティング剤、溶媒が水性溶媒で構成された水性コーティング剤、溶媒が有機溶媒で構成された溶剤型コーティング剤、紫外線硬化性塗料などの無溶媒型コーティング剤などのいずれであってもよい。抗菌性ポリマー粒子の使用量は、

広い範囲から選択でき、例えば、固形分換算で、樹脂100重量部に対して0.01～200重量部、好ましくは0.1～100重量部、さらに好ましくは0.5～50重量部程度である。塗膜（抗菌層）の厚みは、例えば、1～500 μ m、好ましくは5～300 μ m程度の範囲から適宜に選択できる。

【0038】本発明の抗菌性樹脂組成物は、種々の添加剤、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、界面活性剤、充填剤、着色剤、粘度調整剤、防腐剤、防霉剤、レベリング剤などを含んでいてもよい。

【0039】抗菌性樹脂組成物（又はコーティング用樹脂組成物）は、前記抗菌性ポリマー粒子と、樹脂又はバインダー樹脂と、必要により溶媒や添加剤などを混合することにより調製できる。樹脂組成物の調製には、樹脂組成物の形態に応じて、慣用の装置、例えば、混練機、分散機、混合機などが利用できる。

【0040】塗膜は、慣用のコーティング方法でコーティング用樹脂組成物を基材に塗布し、乾燥（必要により加熱硬化）又は光照射（紫外線照射など）させることにより形成できる。基材としては、紙、木材、プラスチック、ガラスを含むセラミックス、金属などが利用できる。

【0041】本発明の抗菌性ポリマー粒子（抗菌剤）を塗料などのコーティング剤に利用すると、抗菌剤を均一かつ容易に分散させることができ、分散安定性が高く、沈降分離などが生じるのを防止できる。そのため、少量の抗菌剤であっても抗菌剤の活性を有効に発現できる。さらに、有機バインダーとの親和性や密着性が高いので、均一で機械的強度が高く、透明性の高いコーティング膜を形成できる。

【0042】

【発明の効果】本発明では、抗菌剤の抗菌性金属成分が架橋構造を有する親水性ポリマー粒子に化学結合しているため、無機系の抗菌性金属成分を用いるにも拘らず、高い抗菌活性を有効かつ長期間に亘り発現でき、持続性が高い。また、ポリマー粒子が親水性であるため、湿度又は水分の増加に伴って抗菌性を有効に発現でき、環境応答性を備えている。さらに、コーティング剤などの樹脂組成物として利用しても、抗菌剤は、分散性、有機高分子との親和性、被膜特性に優れる。

【0043】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

【架橋親水性ポリマー微粒子の調製】アクリルアミド4g（0.056モル、72.2モル%）、メチレンビスアクリルアミド2.4g（0.0156モル、20.1モル%）、および4-（N,N-ジエチルジチオカーバ

メント) スチレン1.6g (0.006モル, 7.7モル%) の混合液を、エタノール86mlおよび水6mlの混合溶媒に添加し、アゾビスイソブチロニトリル0.05gを用いて、アルゴン雰囲気中、温度60℃で17時間沈殿重合した。この反応において、温度60℃に加熱した後、約2.5時間経過後に、重合系が白濁し、ポリマー粒子が生成した。

【0044】【加水分解】反応混合液に、エタノール100ml、水50mlおよび水酸化ナトリウム2gの混合液を添加し、アルゴン雰囲気中、温度70℃で5時間攪拌して加水分解した後、遠心分離し、沈殿粒子をエタノール100mlおよび水100mlの混合溶媒で2回洗浄した。メルカプト基を生成させるため、沈殿粒子を水に添加し、1N-塩酸を添加してpHを約5に調整し、1昼夜攪拌して加水分解した。次いで、混合液を遠心分離し、沈殿粒子をエタノール100mlおよび水100mlの混合溶媒で3回洗浄し、さらに水150mlで2回洗浄した。

【0045】【銀錯体担持ポリマー粒子の調製】洗浄した沈殿粒子に、硝酸銀1.05g (0.006モル) と水150mlとの混合液を添加し、室温で2時間攪拌したところ、粒子は薄橙色に着色した。混合液を遠心分離し、沈殿粒子を水150mlで1回、メタノール150mlで2回洗浄し、減圧乾燥することにより、銀錯体担持ポリマー粒子 (平均粒子径約60~90nm) を得た (収量7.8g (乾燥固形分換算)、水分含有量14.9重量%、銀含有量22.8重量%、収率89.9%)。

【0046】実施例2

【架橋親水性ポリマー微粒子の調製】アクリルアミド4g (0.056モル)、メチレンビスアクリルアミド2.4g (0.0156モル)、および4-ビニルピリジン1.6g (0.0152モル) の混合液を、エタノール86mlおよび水6mlの混合溶媒に添加し、アゾビスイソブチロニトリル0.05gを用いて、アルゴン雰囲気中、温度60℃で17時間沈殿重合した。この反応において、温度60℃に加熱した後、約1.5時間経過後に、重合系が白濁し、ポリマー粒子が生成した。反応混合液を遠心分離し、沈殿粒子を水150mlで2回洗浄した。

【0047】【銀錯体担持ポリマー粒子の調製】洗浄した沈殿粒子に、硝酸銀2.58g (0.0152モル) と水150mlとの混合液を添加し、室温で2時間攪拌し、混合液を遠心分離し、沈殿粒子をメタノール150mlで2回洗浄し、減圧乾燥することにより、銀錯体担持ポリマー粒子 (平均粒子径約90~120nm) を得た (収量8.6g (乾燥固形分換算)、水分含有量13.3重量%、銀含有量35.2重量%)。

【0048】実施例3

【架橋親水性ポリマー微粒子の調製】アクリルアミド4.5g (0.063モル)、メチレンビスアクリルアミド2.4g (0.0156モル)、およびアクリル酸1.1g (0.0152モル) の混合液を、エタノール86mlおよび水6mlの混合溶媒に添加し、アゾビスイソブチロニトリル0.05gを用いて、アルゴン雰囲気中、温度60℃で17時間沈殿重合した。この反応において、温度60℃に加熱した後、約0.5時間経過後に、重合系が白濁し、ポリマー粒子が生成した。反応混合液を遠心分離し、沈殿粒子を水150mlで2回洗浄した。

【0049】【銀錯体担持ポリマー粒子の調製】洗浄した沈殿粒子に、硝酸銀2.58g (0.0152モル) と水150mlとの混合液を添加し、室温で2時間攪拌し、混合液を遠心分離し、沈殿粒子をメタノール150mlで2回洗浄し、減圧乾燥することにより、銀錯体担持ポリマー粒子 (平均粒子径約90~120nm) を得た (収量11.5g (乾燥固形分換算)、水分含有量13.9重量%、銀含有量25.7重量%)。

【0050】【抗菌性の評価】抗菌性を、以下のようにして、日本化学療法学会標準法に準じて最小発育抑制濃度 (MIC, ppm) により評価した。

(1) 検体

実施例1~3で得られた銀錯体担持ポリマー粒子

比較例1: 市販の銀シリカゲル系抗菌剤 (銀イオン量約3重量%)

比較例2: 市販の銀ゼオライト系抗菌剤 (銀イオン量約3重量%)

(2) 使用菌株

ブドウ球菌: スタフィロコッカス アウレウス (Staphylococcus aureus) 209P JC-1

大腸菌: エシリシア コリ (Escherichia coli) NIH J C-2

(3) 培地

感受性測定用ブイヨン培地および感受性ディスク用寒天培地を用いた。

(4) 試験方法

各検体が不溶性であるため、精製水に懸濁して試験濃度の10倍濃度の懸濁液を調製した。なお、試験に際しては、培地9容量部に対して試験懸濁液1容量部の割合で混合して用いた。一方、感受性ブイヨン培地を用いて試験菌を37℃で1夜培養した後、同培地で適宜希釈して 10^6 cfu/mlの試験菌液を調製した。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

表 1

菌株	最小発育阻止濃度 (MIC, ppm)				
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
<i>S. aureus</i>	1000	250	2000	>8000	4000
<i>E. coli</i>	500	250	2000	>8000	4000

表1から明らかなように、実施例1～3の抗菌性ポリマー粒子では、市販品に比べて、高い抗菌性が発現する。

【0052】実施例4

実施例2で得られた銀錯体担持ポリマー粒子1重量部と、紫外線硬化型塗料（東亜合成（株）製、アロニックUV-3701）99重量部とを混合し、得られた分散混合液をポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターで塗布し、高圧水銀ランプを用いて紫外線を10分間照射することにより硬化膜を形成した。

比較例3

実施例2の銀錯体担持ポリマー粒子に代えて、比較例2の抗菌剤を用いる以外、上記と同様にして硬化膜を形成した。

【0053】実施例5

実施例2で得られた銀錯体担持ポリマー粒子1重量部と、水性エマルジョン塗料（東亜合成（株）製、アロンNS-1200）99重量部（固形分換算）とを混合し、得られた分散混合液をポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターで塗布し、室温で乾燥し、コーティング膜を形成した。

比較例4

実施例2の銀錯体担持ポリマー粒子に代えて、比較例2

の抗菌剤を用いる以外、上記と同様にしてコーティング膜を形成した。

【0054】そして、前記菌株に対する塗膜の抗菌性を次のようにして調べた。ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）209P JC-1）および大腸菌（*Escherichia coli*）NIH JC-2）を普通ブイオン培地（NB、栄研）で37℃、18～20時間培養した後、濃度1/500に希釈した普通ブイオン培地（NB、栄研）で適宜希釈し、 10^5 cfu/mlの試験菌液を調製した。直径3.5mmの目ツキンプラスチックシャーレ（Sumilon）に試験菌液1mlを入れ、上記検体塗膜の膜面を下にして試験菌液と接触させ、シャーレにフタを下後、シールして室温（25℃）で24時間放置した。なお、対照として、菌液のみ（無処理）を用いて上記と同様に操作した。殺菌作用をスタート時の菌数と24時間経過後の菌数を普通寒天培地（NA、栄研）を用いた混釈法により測定し、その菌数の変動により評価した。表2に塗膜の抗菌性を示す。

【0055】

【表2】

表 2

	菌株の種類	接触時間	
		0 h	24 h
実施例4	<i>S. aureus</i>	4.3×10^5	< 10
比較例3		4.3×10^5	1.5×10^5
実施例5		4.3×10^5	< 10
比較例4		4.3×10^5	3.8×10^5
対照（無処理）		4.3×10^5	7.7×10^5
実施例4	<i>E. coli</i>	1.7×10^5	< 10
比較例3		1.7×10^5	1.1×10^5
実施例5		1.7×10^5	< 10
比較例4		1.7×10^5	3.5×10^5
対照（無処理）		1.7×10^5	1.5×10^7

表2から明らかなように、実施例の抗菌性ポリマー粒子では、市販品に比べて、高い抗菌性が発現する。なお、実施例4で形成した硬化膜は、やや黄色に着色した以外、透明性の高い硬化膜であった。一方、比較例3で形成した硬化膜は、赤茶色に着色し、透明性も低下した。

このように、実施例2の抗菌性ポリマー粒子では、銀イオンが錯体として存在するためか、紫外線に対して安定である。また、実施例2の抗菌性ポリマー粒子は、粒子径が非常に小さく、しかも粒子が有機高分子で形成されているため、ベース樹脂（紫外線硬化型樹脂）との屈折

(10)

特開平11-222402

率の差がなく、透明性が高い。これに対して、比較例2
の抗菌剤は、銀イオンの安定性が小さいため、着色が生

じ、粒子径1~3 μ m程度と大きく、しかもベース樹脂
との屈折率の差も大きいため、透明性が低下している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
A01N 59/20
59/26

識別記号

FI
A01N 59/20
59/26

Z